

На правах рукописи

ШАРИПОВА НАИЛЯ СУЛТАНОВНА

**ВЫБОР УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ
ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕНОТИПОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПОРОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2008 г.

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научные руководители: доктор химических наук,
Каюкова Галина Петровна

доктор геолого-минералогических наук,
Успенский Борис Вадимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Будников Герман Константинович

доктор химических наук, профессор
Новиков Вячеслав Федорович

Ведущая организация: Институт органической химии Уфимского
Научного Центра РАН

Защита состоится «30» октября 2008 г. в 14.30 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.081.03 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « » 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук

М.А.Казымова

Актуальность проблемы. В последние десятилетия наши знания о химической природе органического вещества – основном источнике нефтяных углеводородов, геохимических процессах его накопления и преобразования чрезвычайно возросли благодаря внедрению новейших методов исследования и анализа, позволяющих разделять и идентифицировать индивидуальные соединения в сложнейших органических природных смесях. Большие возможности в исследовании структур органических молекул, встречающихся в живой природе и сохранившихся в толщах Земли для научно-обоснованного представления об источниках и очагах генерации нефтяных углеводородов, имеют хроматографические методы, особенно сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией, позволяющие определять не только особенности строения исследуемых молекул, но и их пространственную конфигурацию.

Формирование промышленных скоплений углеводородов на территории Татарстана в свете несоответствия рассчитанных запасов нефти (всего 709 млн. тонн) и количеством уже извлеченной (3,0 млрд. тонн), происходило, видимо, не только за счет органического вещества осадочных пород, но и в результате возможного поступления их в «аномальные» зоны из глубинных источников.

Особый интерес вызывают исследования, направленные на выявление «зон питания» нефтяных месторождений Южно-Татарского свода новыми ресурсами углеводородов. Установление источников подтока имеет фундаментальное значение как для решения вопросов формирования нефтяных месторождений, так и для их поиска и разработки. Для этого необходимо детальное изучение органического вещества пород осадочного чехла и фундамента с применением современных аналитических методов. Сложность химического состава, низкие концентрации органического вещества в породах, предопределяют высокие требования к методам и приборам, как по чувствительности, так и по селективности определения.

В связи с этим выбор условий проведения исследований, а также адаптация известных методик к специфике состава изучаемых объектов для получения достоверных результатов, является важной и актуальной задачей в аналитической химии при разделении и идентификации сложных многокомпонентных углеводородных систем.

Цель работы заключается в применении современной методологии и подбора условий хроматографических исследований для идентификации органических соединений и изучения процессов формирования нефтяных залежей.

Основные задачи:

- выбор и апробирование рационального комплекса хроматографических методов исследований;
- адаптация и оптимизация методик исследования углеводородных систем с учетом специфики химического состава органического вещества

пород;

- идентификация группового и индивидуального состава органического вещества пород нефтяных месторождений;
- выявление закономерностей изменения состава органического вещества в зонах возможного подтока углеводородов;
- установление источников генерации углеводородов по составу биомаркеров;
- создание банка данных геолого-геохимической информации нефтеперспективных площадей Республики Татарстан на основании результатов аналитических исследований состава органического вещества пород и битумоидов.

Научная новизна работы:

- предложен рациональный комплекс хроматографических методов исследования органического вещества нефтесодержащих пород на основе жидкостно-адсорбционной хроматографии, газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии;
- подобраны рабочие условия и адаптированы методики проведения хроматографических исследований по качественному и количественному составу органического вещества пород разновозрастных отложений;
- методами хроматографии и хромато-масс-спектрометрии выявлены характерные изменения параметров состава органического вещества, указывающие на возможный подток легких углеводородов на Ромашкинском месторождении;
- проведена идентификация состава полициклических углеводородов и установлено наличие двух основных источников генерации углеводородов;
- по данным состава органического вещества нефтесодержащих пород разработана структура банка данных геохимической информации и создано программное обеспечение его управлением.

Практическая значимость работы. Усовершенствованные методики и оптимизированные условия проведения хроматографических исследований органического вещества прошли апробацию в Казанском университете и в лаборатории «Химия и геохимия нефти» института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова и могут быть использованы при исследовании нефтяных объектов.

Полученные результаты исследований органического вещества вносят существенный вклад в познание и изучение процессов формирования нефтяных месторождений, выявление возможных зон питания продуктивных комплексов, представляют большой научный интерес и имеют практическое значение.

Выявленные, с применением комплекса хроматографических методов, признаки подтока легких углеводородов в зонах деструктивных нарушений пластов и установление разных источников генерации углеводородов должны учитываться при прогнозе ресурсов углеводородов, поиске и оценке перспектив

нефтеносности глубинных и малоизученных горизонтов, разработке нефтяных месторождений на территории Татарстана.

Несомненна практическая ценность созданной базы данных результатов аналитических определений, в том числе и хроматографических, которая имеет многоцелевой характер и может быть востребована и использована для прогноза и оценки углеводородного потенциала осадочного чехла и пород фундамента.

Основные положения, выносимые на защиту:

- новый подход к получению надежной аналитической информации о составе и генотипах органического вещества пород для решения вопросов формирования нефтяных месторождений;
- совершенствование методик проведения анализов и адаптация их к специфике состава битумоидов и органического вещества пород;
- оптимизация условий проведения хроматографических определений алкановых и нафтеновых углеводородов;
- выявление аналитическими методами исследований возможных подтоков легких углеводородов в «аномальных» зонах и в зонах разломов;
- идентификация основных источников генерации углеводородов в пределах Южно-Татарского свода.

Реализация результатов. Данные диссертационной работы по изучению органического вещества пород в пределах Татарстана использовались в выполнении научно-исследовательских работ по темам: «Геохимические исследования рассеянного органического вещества и битумоидов», «Состав органического вещества и битумоидов девонских отложений в районе Алтунино-Шунакского прогиба», «Геохимические предпосылки нефтеносности девонских отложений в пределах Алтунино-Шунакского прогиба» в рамках контракта № А.7.1-32/02 «Геохимические и промысловые исследования процесса формирования и переформирования крупных нефтяных месторождений Татарстана»; «Изучение органического вещества пород девонских отложений центральных площадей Ромашкинского месторождения», «Органическое вещество пород девонских отложений и кристаллического фундамента центральных площадей Ромашкинского месторождения» в рамках контракта № 1.5.4.4/05 «Разработка геохимических критериев изучения процесса формирования и переформирования нефтяных месторождений» на основании «Территориальных программ геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы Республики Татарстан»; контракт № А.6.1-105/01 «Формирование банка данных геолого-геохимической информации нефтеперспективных площадей РТ», а также поддержанная грантами Академии наук Республики Татарстан: «Геохимия органического вещества девонских отложений ЮТС – ключ к познанию процессов формирования нефтяных месторождений», «Пространственно-генетическая характеристика состава органического вещества пород различных структурных

зон ЮТС» и «Геохимические особенности условий накопления органического вещества девонских отложений и их нефтеносность».

Исследования и систематизация результатов проведены непосредственно соискателем, под его руководством или с его участием.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях и симпозиумах «Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ» Москва, 2001, «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» Москва, 2001, 2002, 2004, 2005, «Перспективы нефтегазоносности фундамента и оценка его роли в формировании и переформировании нефтяных и газовых месторождений» Казань, 2006, «Изменяющаяся геологическая среда: пространственно-временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов» Казань, 2007, «Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов» Казань, 2008, «Нетрадиционные источники УВ сырья и возобновляемые источники энергии» Санкт-Петербург, 2002, «Химия нефти и газа» Томск, 2006, на «XVI Губкинских чтениях» Москва, 2002, на всероссийских и региональных научно-практических конференциях «Минерально-сырьевой потенциал неосвоенных земель Татарстана – состояние, оценка, перспективы» Казань, 2002, «Генезис нефти и газа» Москва, 2003, «Геодинамика нефтегазоносных бассейнов» Москва, 2004, на «V Конгрессе нефтегазопромышленников России» Казань, 2004.

Публикации. Всего с участием автора по исследованию органического вещества пород методами хроматографии опубликовано 50 работ, из них 14 – по Южно-Татарскому своду, как основному объекту изучения, из них 5 – в реферируемых журналах, 9 – материалы конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения. Общий объем 161 страница, в том числе: 13 таблиц, 45 рисунков. Библиография содержит 171 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость хроматографических исследований органического вещества пород, перечислены положения, выносимые на защиту,

Глава 1. Использование комплекса хроматографических методов для исследования органического вещества пород

Рассматриваются основные аналитические методы и методологические подходы к исследованию органического вещества (ОВ) пород для решения практических задач нефтяной геологии и показаны возможности современных хроматографических методов: жидкостно-адсорбционной хроматографии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-

МС), позволяющих при их комплексном применении разделять и идентифицировать индивидуальные соединения в сложных органических смесях.

Глава 2. Пространственно-временное развитие девонских отложений как объектов исследования

Рассмотрены геохимические особенности условий накопления органического вещества, формирования месторождений, миграция углеводородов, так как полученные аналитическими методами результаты нельзя интерпретировать в отрыве от геологической информации. Важно знать основные процессы, ответственные за изменение состава и свойств углеводородных флюидов. В данной главе показана история развития осадочной толщи палеозоя в пределах Южно-Татарского свода (ЮТС). Приведена геологическая характеристика продуктивных комплексов Ромашкинского месторождения, как основного объекта исследований.

Глава 3. Методики и объекты исследований

Приведен разработанный нами алгоритм аналитических исследований ОВ пород нефтяных месторождений с использованием комплекса хроматографических методов, оптимальный для решения поставленных в работе задач (рис. 1).

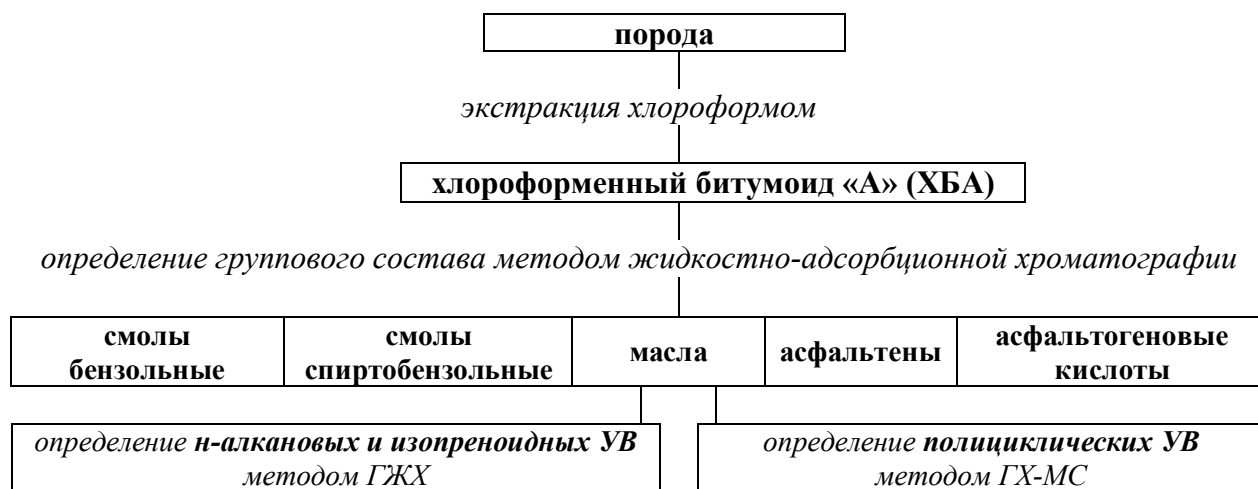


Рис. 1. Алгоритм исследования растворимого в хлороформе ОВ пород

В алгоритм исследований входят: экстракция хлороформом из ОВ пород нейтрального битумоида «А» (ХБА), разделение полученного экстракта на группы, объединяющие по химическим и физическим свойствам различные соединения: асфальтены и асфальтогеновые кислоты, осаждаемые из ХБА петролейным эфиром с ткип 40-70 °С и мальту (масла + смолы) с последующим выделением методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле более узких фракций – масел, элюируемых с силикагеля петролейным эфиром, бензольных и спиртобензольных смол, элюируемых соответственно бензолом и смесью спиртобензола. В выделенных фракциях масел методом ГЖХ определяется индивидуальный состав алкановых нормального и

изопреноидного строения и методом ГХ-МС – состав полициклических нафтеновых углеводородов (УВ) – стеранов и терпанов.

Эти методы исследований основаны на использовании общепринятых методик проведения анализов. Сохраняя схему определения группового состава хлороформенного битумоида А, известного из литературы (работы Н.П.Силиной, Т.В.Плотниковой, Е.П.Шишениной, Н.В.Сафроновой), нами отработана методика с учетом высокого содержания асфальтенов для малых навесок (0,02-0,05 г) и применен дифференцированный подход с учетом физического состояния, отсюда и химического состава исследуемого продукта. Выделение асфальтенов в твердых и хрупких битумоидах проводится с обязательным их переосаждением, что способствует лучшему отделению асфальтенов от других фракций, в том числе и от твердых углеводородов, которые могут попадать частично во фракции асфальтенов благодаря слабой растворимости в низкикипящем петролейном эфире. Опыт показал, что для жидких, мягких и вязких битумоидов, в составе которых содержание высокоплавких углеводородов незначительно, проводить переосаждение асфальтенов нет необходимости.

Внесен ряд технических усовершенствований, упростивших проведение жидкостно-адсорбционной хроматографии. Для лучшего разделения фракций в методиках вышеупомянутых авторов рекомендуется проводить хроматографическое разделение при нагревании, пропуская через рубашку колонки горячую воду с температурой 40 °С при элюировании масел и 50 °С при элюировании высокомолекулярных смол. Нами упрощена конструкция хроматографической колонки с силикагелем: отсутствует рубашка для подачи горячей воды. При отмывании с силикагеля масел и смол нагреваются растворители до соответствующих температур и вводятся непосредственно в колонку. Контрольные анализы, проведенные в обычных и упрощенных хроматографических колонках, показали близкие результаты.

Введены изменения в методику подготовки образцов при осаждении асфальтенов. В отличие от методик, где для проведения анализа в тарированный стаканчик берется навеска битумоида, которая растворяется в небольшом количестве бензола, далее бензольный раствор переносится в колбу для осаждения и затем заливается петролейным эфиром. При взятии и переносе навески из стаканчика, во избежание возможных потерь и так малого количества битумоида, навеска вещества берется сразу в емкость для осаждения, где растворяется в бензоле и заливается петролейным эфиром.

Основную, наиболее информативную часть битумоида составляют алкановые, нафтеновые и ароматические углеводороды, входящие в состав масел. Применение методов ГЖХ и ГХ-МС позволило разделить и идентифицировать углеводородный состав ОВ на новом качественном, молекулярном уровне.

Методики исследований масляной фракции битумоидов с применением

газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии были адаптированы к специфике состава исследуемых битумоидов: подобраны неподвижные фазы, длина колонки и температурные режимы хроматографирования.

При исследовании нефтенасыщенных образцов пород, когда выход масляной фракции высок (около 50%) и количество вводимой пробы достаточно для проведения анализа оправдывает себя использование набивных колонок. Однако при изучении пород с малым содержанием растворимого в хлороформе органическим веществом и, особенно с очень низким выходом масляной фракции, для получения качественной хроматограммы, в которой можно было бы идентифицировать все пики углеводородов, требуется увеличение чувствительности прибора, что приводит к появлению на хроматограммах шумов. Также на набивной колонке нет четкого разделения близкокипящих н-алкана C_{17} и изо- C_{19} (пристана – П), а также н-алкана- C_{18} и изо- C_{20} (фитана – Ф) (рис. 2).

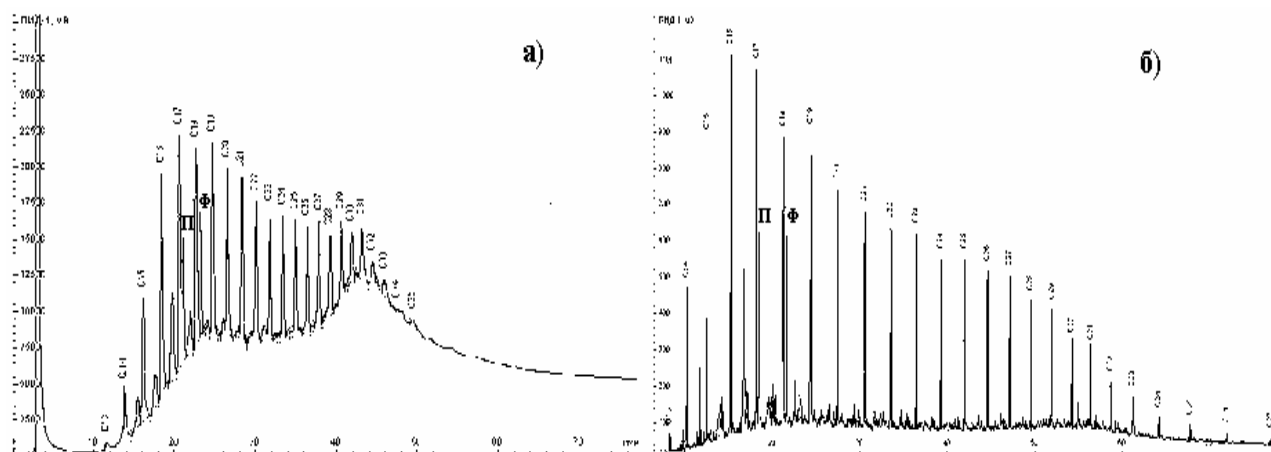


Рис. 2. Хроматограмма масляной фракции аргиллита Миннибаевской площади.

а) набивная колонка (4м x 2,5мм, 5% DB-1 на хроматоне NAW DMCS);

б) капиллярная колонка (30м x 0,2мм x 0,33 мкм Sil-SCB).

Режим программирования температуры: от 110 до 300 °С, скорость подъема – 4 °С/мин.

Применение капиллярной колонки позволяет более четко разделять наиболее информативные углеводороды в средней части масляной фракции, что повышает надежность применяемых в геохимии показателей П/Ф, П/н- C_{17} и Ф/н- C_{18} и увеличивает диапазон анализируемых н-алканов в область элюирования более высокомолекулярных гомологов. Для выбора условий для наиболее полного и качественного разделения исследуемых смесей углеводородов, был проведен сопоставительный анализ состава масляных фракций битумоидов на различных неподвижных фазах с использованием различных твердых носителей и типов колонок – насадочных и капиллярных. Менялись также и условия хроматографирования. В качестве неподвижной фазы на набивных колонках использовали СКТФТ-50 и DB-1, на капиллярных колонках – апиезон L и Sil-SCB.

В зависимости от типа колонки и неподвижной фазы рассчитывались показатели, характеризующие степень разделения K и степень полноты разделения φ для близкокипящих пар $n\text{-C}_{17}$ - П; $n\text{-C}_{18}$ - Ф (табл. 1):

$$K = \Delta l / \mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)},$$

где Δl – расстояние между ординатами максимумов соседних пиков, $\mu_{0,5(1)}$ и $\mu_{0,5(2)}$ – ширина пиков, определенных на высоте, равной половине высоты пика;

$$\varphi = h_2 - h_{\min} / h_2,$$

где h_2 – высота меньшего пика, h_{\min} – высота минимума между пиками.

Табл. 1. Показатели разделения пар $n\text{-C}_{17}$ - П; $n\text{-C}_{18}$ - Ф

Тип колонки	Неподвижная фаза	н-С ₁₇ - П		н-С ₁₈ - Ф	
		K	φ	K	φ
набивная	СКТФТ-50	1,05	0,73	0,71	0,71
	DB-1	0,76	0,32	0,90	0,54
капиллярная	апиэзон L	1,61	0,92	1,27	0,96
	Sil-SCB	2,29	0,95	2,95	0,95

Лучшее разделение пар $n\text{-C}_{17}$ - П и $n\text{-C}_{18}$ - Ф происходит на капиллярной колонке с Sil-SCB в качестве неподвижной фазы. Для правильного выбора неподвижной фазы мы руководствовались также графическими зависимостями логарифма относительного удерживаемого объема ($V_{\text{отн}}$) углеводородов и физико-химическими свойствами веществ - обратной температурой кипения ($T_{\text{кип}}$) нормальных парафинов или числом атомов углерода в молекуле (рис. 3).

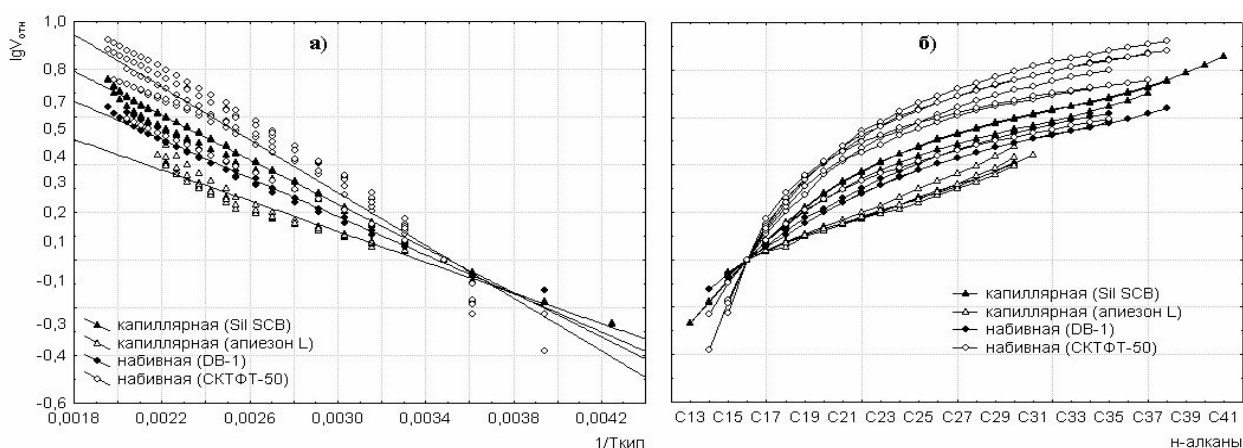


Рис. 3. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема углеводородов а) от обратной величины температуры кипения; б) от числа атомов углерода в молекуле

И в капиллярных, и в насадочных колонках наблюдается практически линейная зависимость выхода УВ от обратной величины температуры кипения n -алканов. Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема углеводородов от числа атомов углерода в молекуле имеет отклонение от линейности, что связано, очевидно, с размыванием анализируемых компонентов при более высокой температуре на границе раздела фаз.

Исходя из полученных параметров оценки эффективности, селективности и разделительной способности колонок, для исследования масляных фракций битумоидов выбраны капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,20 мм, с неподвижной фазой Sil-SCB и следующие условия хроматографирования: режим программирования температуры со скоростью 6 °С/мин в диапазоне температур от 110 до 180 °С и 3 °С/мин от 180 до 300 °С.

Для масляной фракции битумоидов из пород фундамента, в которых присутствуют более легкие н-алканы с C₁₂ и выше, хроматографирование ведется от 100 °С. В тех же случаях, когда начало выхода пиков н-алканов смещается в более высокомолекулярную область – C₁₆, C₁₇, подъем температуры начинается от 130 °С. Температура в испарителе – 300 °С. В качестве газа-носителя используется водород. Идентификация углеводородного состава осуществляется с помощью калибровочных смесей, разделенных в тех же условиях или методом ввода определенных углеводородов (смеси реперов) в исследуемую пробу.

Количественная расшифровка хроматограмм проводится по методу внутренней нормализации с измерением высоты или площади пика. Содержание каждого компонента, считая на исследуемую фракцию, определяется отношением $h_{x100}/\Sigma h$ или $S_{x100}/\Sigma S$.

ГХ-МС анализ проводился на приборе «TurboMass Gold» фирмы Perkin Elmer с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов m/z 217 для стеранов и m/z 191 для терпанов. Разделение углеводородов осуществлялось на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой XLB в режиме программирования со скоростью подъема температуры 12,5 °С /мин в диапазоне температур от 100 до 150 °С и 3 °С /мин от 150 до 300 °С. Изотермический режим при 300 °С – 14 минут. Температура испарителя – 300 °С. Газ-носитель – гелий, скорость потока – 2 мл/мин. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ, температура ионного источника – 200 °С. Время задержки включения катода после ввода пробы образца в прибор – 3 мин. Идентификация углеводородов проводится с использованием эталонных соединений, а также по данным библиотек спектров известных соединений (NIST, Wylie, Nbs).

Результаты аналитических исследований ОВ пород собраны в информационные базы данных банка геолого-геохимической информации нефтеперспективных площадей Республики Татарстан, в котором собран материал с более 150 площадей. Структура банка данных включает в себя ряд баз, представленных набором аналитических лабораторных анализов и геохимических показателей, сгруппированных в таблицах по различным видам исследований, например: база данных элементного состава, группового состава ОВ, группового состава битумоидов и т.д. Программа банка позволяет быстро и наглядно представить интересующую информацию по площадям, скважинам,

стратиграфическим и тектоническим элементам, литологии образцов, необходимую для решения конкретных задач по различным направлениям.

В этой же главе дано описание основного объекта исследований – ЮТС с расположенным на нем Ромашкинским месторождением с центральной Абдрахмановской площадью. Подбор образцов для геохимических исследований определялся конкретными задачами, связанными с идентификацией генетических типов органического вещества и решением вопросов формирования нефтяных залежей. Приведена геологическая характеристика исследованных 120 образцов пород.

Глава 4. Использование аналитических данных в идентификации генотипов органического вещества

В этой главе приведены результаты хроматографических исследований и дана оценка полученных показателей по всему комплексу отложений от кристаллического фундамента допалеозойских отложений до верхнедевонского палеозойского возраста. Примененный метод жидкостно-адсорбционной хроматографии, позволяет разделять растворимое в хлороформе органическое вещество на группы и выявлять зависимости содержания выделенных групп соединений от возраста отложений и литологии вмещающих пород. Так, максимальное содержание масляной фракции приурочено к песчаникам (более 50%), минимальное – к карбонатным породам. Обратная картина наблюдается для асфальтеновых компонентов. По содержанию смол аргиллиты занимают промежуточное положение между песчаниками и карбонатами, но и в аргиллитах и в песчаниках отношение смол бензольных к смолам спиртобензольным немного ниже единицы, тогда как в карбонатных породах оно составляет 1,3. Повышенное содержание масел в песчаниках и аргиллитах свидетельствует о миграционном характере битумоида.

Информация, полученная по составу ОВ методами ГЖХ и ГХ-МС, позволяет идентифицировать условия его накопления и преобразования в пределах Ромашкинского месторождения. Отношение П/Ф в исследованных образцах имеет среднее значение, равное 0,57. Незначительные колебания показателя, наблюдаемые внутри стратиграфических комплексов, указывают на идентичные условия осадконакопления, характерные для морских осадков.

Из рис. 4 видно различие характера молекулярно-массового распределения н-алканов в ОВ в зависимости от возраста и литологии. В составе одних битумоидов (рис. 4а) наиболее ярко отражается морской тип ОВ, на что указывает одномодальное распределение н-алканов с максимумом в области $C_{17} - C_{19}$. В составе других (рис. 4б, 4г) проявляется некоторое влияние ОВ континентального генезиса, распределение н-алкановых УВ двумодальное, максимум приходится на $C_{15} - C_{17}$ и $C_{25} - C_{27}$. Преобладание четных н-алканов присуще карбонатным породам (рис. 4в).

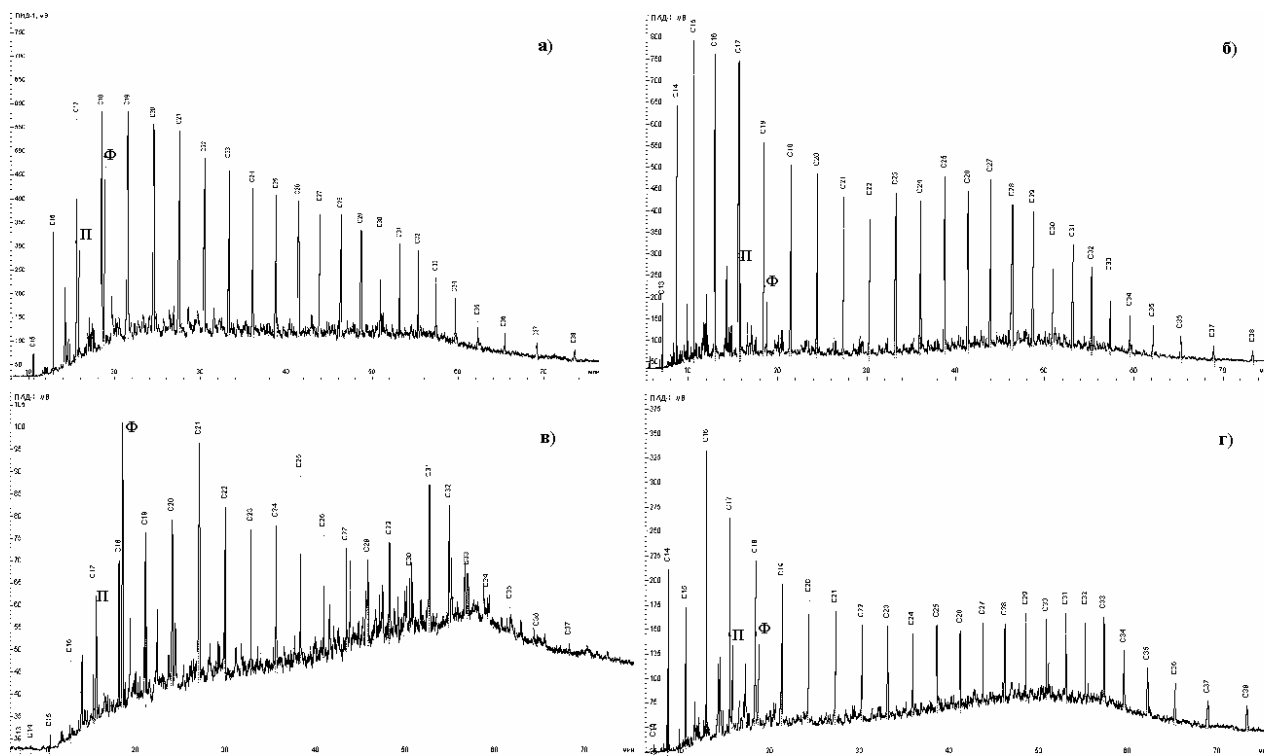


Рис. 4. Хроматограммы масляных фракций хлороформных битумоидов ОВ пород разного возраста и литологического состава:

- а) песчаник, пашийские отложения, Абдрахмановская площадь, скв.3260д;
- б) аргиллит, живетские отложения, Абдрахмановская площадь, скв. 3311д;
- в) известняк, доманиковые отложения, Уратьминская площадь, скв. 792;
- г) гранито-гнейсы, допалеозойские отложения Абдрахмановская площадь, скв. 23784.

Для ОВ пород фундамента (рис. 4г) характерно перемещение максимума в сторону более низкомолекулярной части УВ в сравнении с верхнедевонскими отложениями. Выявлена закономерность изменения значений $\Pi/n-C_{17}$ и $\Phi/n-C_{18}$, характеризующих степень зрелости ОВ исследуемых объектов (рис. 5) в связи с литологической и стратиграфической приуроченностью.

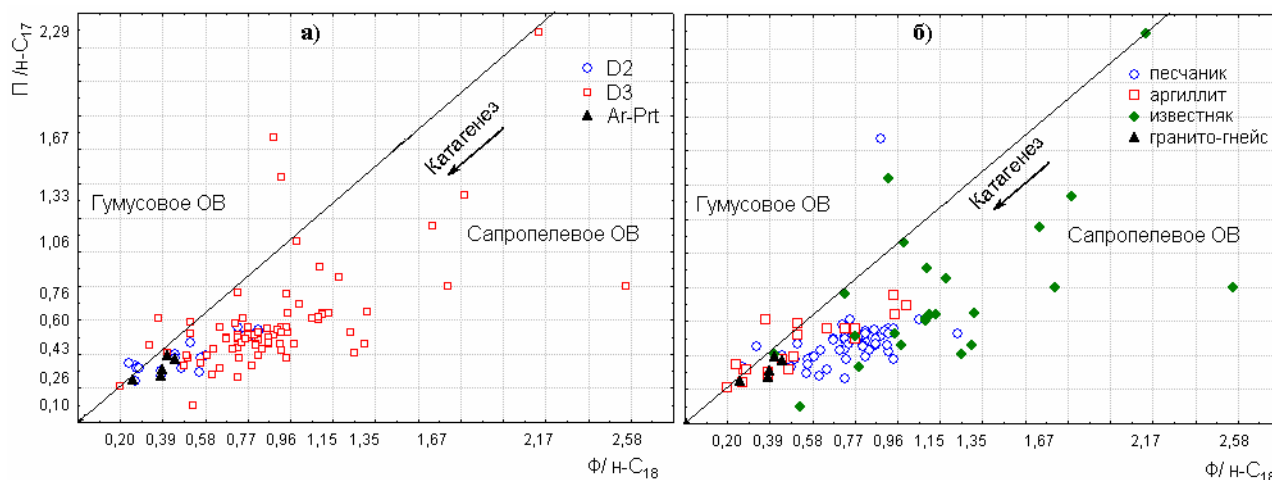


Рис. 5. Зависимость между показателями $\Pi/n-C_{17}$ и $\Phi/n-C_{18}$ для битумоидов - а) из пород различной стратиграфической и б) литологической приуроченности

Более высокую степень зрелости ОВ имеют образцы из среднего девона (D2) и фундамента (Ar-Prt), меньшую – породы верхнего девона (D3) (рис. 5а). Наиболее зрелое ОВ приурочено к терригенным породам и гранито-гнейсам, менее зрелое – к карбонатным (рис. 5б).

С применением метода ГЖХ также установлено, что основная масса образцов имеет сапропелевый генетический тип исходной органики.

Распределение стерановых УВ состава C₂₇:C₂₈:C₂₉ подтверждает морскую восстановительную обстановку накопления ОВ исследуемых пород и их генетическое сходство (рис. 6).

Отношение перегруппированного C₂₇20S βα-диастерана к C₂₉20R ααα-стерану регулярного строения - DIA/REG отражает литолого-фациальный состав генерирующих пород. Отношение более стабильного C₂₇18α(H)-трисноргопана (Ts) к менее стабильному C₂₇17α(H) - трисноргопану (Tm) характеризует степень зрелости исходного ОВ. Битумоиды из пород различных нефтяных месторождений осадочного чехла и кристаллического фундамента ЮТС по биомаркерным показателям DIA/REG и Ts/Tm разделяются на группы, к одной из которых относится кристаллический фундамент, к другой – верхний девон (рис.7).

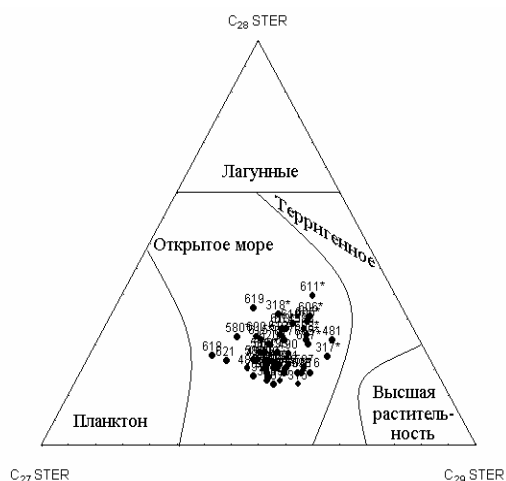


Рис. 6. Диаграмма распределения стеранов C₂₇:C₂₈:C₂₉ в ОВ пород.

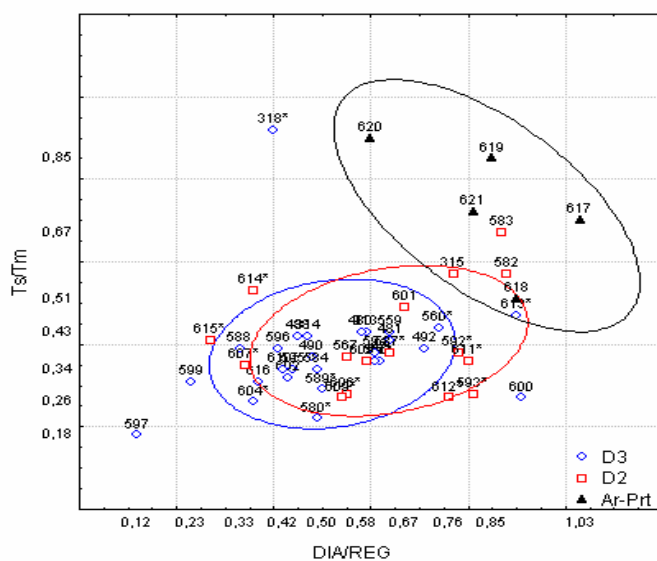


Рис. 7. Дифференциация ХБА пород Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам:

ОВ пород среднего девона занимает по указанным параметрам зрелости промежуточное положение. В ряде случаев значения биомаркерных параметров, характеризующих литофациальный состав нефтематеринских пород не зависит от геологического возраста, подтверждая тем самым миграционный тип ОВ в данном комплексе.

Специфические различия в распределении стеранов (m/z 217) и гопанов (m/z 191) для разнотипных по литологическому составу и возрасту вмещающих пород показаны на масс-фрагментограммах (рис. 8).

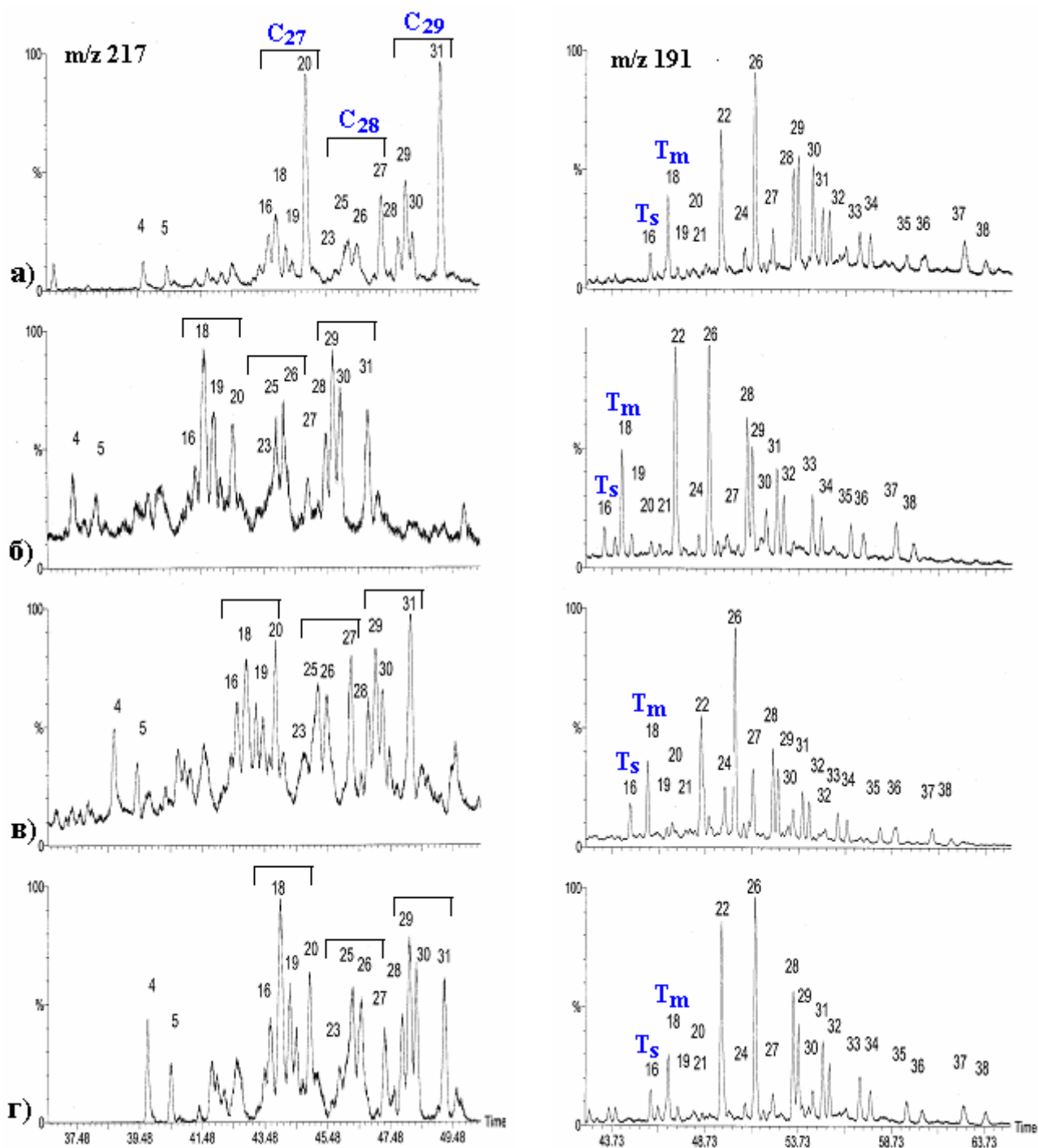


Рис. 8. Масс-фрагментограммы стеранов (m/z 217) и гопанов (m/z 191) битумоидов пород разного возраста и разной литологии:
а) известняк, пашийские отложения (D_3^1 psh), Абдрахмановская пл., скв. 1099д;
б) аргиллит, пашийские отложения (D_3^1 psh), Абдрахмановская пл., скв. 32д;
в) песчаник, живетские отложения (D_2 gv), Абдрахмановская пл., скв. 3311д;
г) гранито-гнейсы, допалеозойские отложения (Ar-Pr), Альметьевская пл., скв. 20939. Режим работы: 25 м кварцевая колонка, неподвижная фаза XLB. Съемка масс-спектров в режиме SIM с записью ионов m/z 191 для терпанов и с m/z 217 для стеранов; программирование температуры от 100 до 300 $^{\circ}$ C со скоростью 3 град/мин. Идентификация пиков УВ-биомаркеров осуществлялась при помощи эталонных смесей нефтяных биомаркеров и библиотеки спектров известных соединений (NIST, Wylie, Nbs).

Глава 5. Генерация и аккумуляция углеводородов в зонах разломов

Показаны возможности применения хроматографических методов к изучению особенностей состава ОВ в разломных зонах предполагаемого подтока углеводородных флюидов. В продуктивных комплексах девона Абдрахмановской площади методами промысловой геологии выделены «аномальные» зоны с признаками возможного подтока глубинных углеводородов. Усредненные значения группового состава ХБА пород в зависимости от расположения их в «нормальных» или «аномальных» зонах и пород фундамента приведены в табл. 2.

Таблица 2. Средние значения геохимических показателей масляной фракции ХБА

Объект исследования	масла	Биомаркерные показатели					
		П/Ф	K _i	П/н-С ₁₇	Ф/н-С ₁₈	T _s /T _m	DIA/REG
«Нормальная» зона	37,3	1,14	0,56	0,40	0,44	0,37	0,47
«Аномальная» зона	52,4	0,76	0,48	0,43	0,51	0,47	0,51
Фундамент	39,0	0,82	0,36	0,32	0,39	0,74	0,84

Средние значения геохимических показателей масляной фракции и группового состава ХБА свидетельствуют о том, что в «аномальных» зонах выход масел увеличивается, то есть происходит «облагораживание» состава ХБА за счет подтока извне УВ.

Результаты ГЖХ (табл. 2) подтверждают данные группового состава: в «аномальных» зонах наряду с увеличением выхода масляной фракции в ХБА, наблюдается увеличение доли более зрелых УВ, что видно по снижению величины коэффициента изопреноидности $K_i = (П+Ф)/(н-С_{17}+н-С_{18})$, который используют для оценки степени катагенетической превращенности ОВ. В породах фундамента присутствуют более зрелые и относительно легкие н-алканы состава C₁₃–C₁₅ (рис. 4г и рис. 5).

Величины отношений DIA/REG и T_s/T_m, характеризующие степень преобразования исходных молекул в процессе созревания ОВ в «аномальных» зонах выше, что может являться свидетельством возможного подтока более зрелых глубинных УВ.

Для выявления особенностей генерации и признаков поступления глубинных углеводородов в отложения среднего и верхнего девона в зонах разломов или прогибов, были также проведены геохимические исследования ОВ пород, отобранных из скважин, расположенных вблизи Алтунино-Шунакского прогиба и отдаленных от прогиба площадей. Анализ совокупности 16 наиболее информативных параметров, характеризующих тип ОВ и условия его преобразования: GAM/HOP, DIA/REG, PREG/C₂₇, TRI/HOP, TET/TRI, T_s/T_m, NOR/HOP, NEO/NOR, STER/PENT, П/Ф, П/н-С₁₇, Ф/н-С₁₈, изо-алканы/н-алканы и др., полученных в хлороформенных битумоидах из пород позволил разделить с помощью кластерного анализа исследованные объекты на четыре группы и

выявить ряд закономерностей в изменении биомаркерных параметров в зонах влияния прогиба.

Такое разделение обнаружило ряд закономерностей в изменении биомаркерных параметров в связи со стратиграфической приуроченностью и пространственным положением изученных объектов. На рис. 9 показана зависимость значений биомаркерных показателей зрелости ОВ от принадлежности к определенной кластерным анализом группе. Характер распределения биомаркеров (низкие отношения DIA/REG и Ts/Tm) свидетельствуют о том, что битумоиды I группы генерированы преимущественно карбонатными породами, величины стерановых параметров термической зрелости не достигли равновесных значений.

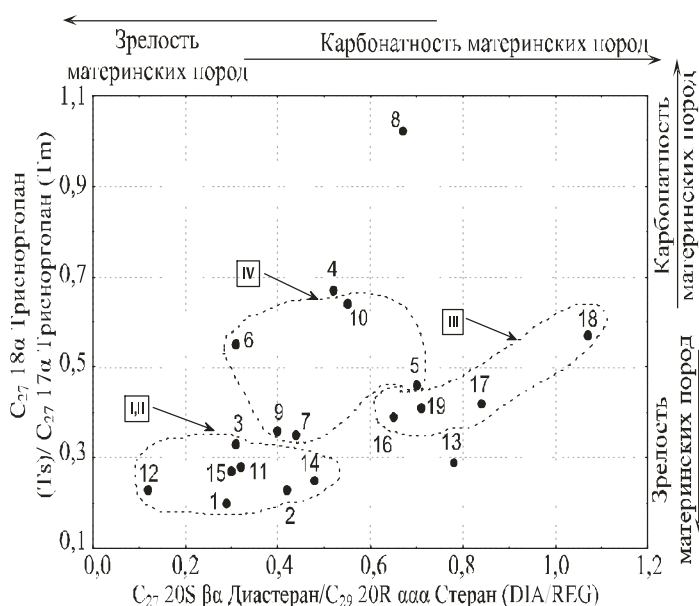


Рис. 9. Корреляция битумоидов по DIA/REG и Ts/Tm параметрам.

Вторая группа включает в основном битумоиды из доманиковых отложений. При значительных различиях отдельных биомаркерных параметров во всех образцах этой группы отмечены также низкие значения DIA/REG и Ts/Tm , что характерно для углеводородов, генетически связанных с ОВ карбонатных пород. Битумоиды отличаются по содержанию три- и терпанов, достаточно широко изменяются значения отношения C_{28}/C_{29} регулярных стеранов (0,33-0,61).

Ряд образцов, приуроченных к площадям вблизи Алтунино-Шунакского прогиба, характеризуются более высокой степенью катагенетической преобразованности. В отличие от первой и второй групп, битумоиды третьей группы генетически связаны преимущественно с глинистыми материнскими толщами и являются наиболее зрелыми. Для большинства образцов концентрация C_{29} норгопана выше концентрации C_{30} гопана. Содержание диастеранов относительно регулярных высокое (0,95-1,09). Отношение Ts/Tm колеблется в узких пределах (0,39-0,57). Содержание трициклических терпанов высокое.

В четвертой группе битумоиды характеризуются однотипным распределением н-алканов. Величины большинства биомаркерных параметров колеблются в узких пределах. Для всех битумоидов этой группы величина отношения $20S/(20S+20R)$ эпимеров C_{29} ααα-стеранов существенно ниже равновесных значений, тогда как величины отношения $\alpha\beta\beta(20R)/[\alpha\beta\beta(20R)+\alpha\alpha\alpha(20R)]$ стеранов близки к равновесным. Такое

несоответствие может быть обусловлено смешением углеводородов из разных источников, претерпевших различные миграционные преобразования.

Вариации рассмотренных параметров обнаруживают зависимость от положения исследованных объектов относительно Алтунино-Шунакского прогиба. При примерно одинаковых глубинах залегания изученных образцов наиболее «зрелые» битумоиды приурочены к площадям, расположенным вблизи прогиба. Наблюдаемые изменения характера распределения биомаркеров в битумоидах по площади могут обуславливаться подтоком УВ из прогиба, влияние которого на параметры зрелости по удалении от прогиба уменьшается.

Результаты проведенных исследований состава биомаркеров указывают также на наличие двух разных источников генерации УВ в породах осадочных толщ, распространенных в пределах Ромашкинского месторождения. Одним из них являются карбонатные отложения доманика, другим – терригенные материнские породы в поддоманиковой части разреза.

Выводы

1. Выбран и апробирован рациональный комплекс хроматографических методов исследований органического вещества пород разновозрастных отложений Татарстана, включающий жидкостно-адсорбционную хроматографию, газожидкостную хроматографию и хромато-масс-спектрометрию.

2. Предложен дифференцированный подход к определению группового состава битумоидов различного физического состояния методом жидкостно-адсорбционной хроматографии и разработана методика для микроопределений с высоким содержанием асфальтеновых компонентов.

3. Проведена адаптация и оптимизация условий проведения газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии с учетом качественного и количественного состава битумоидов.

4. Получена аналитическая информация, позволяющая решать геолого-геохимические задачи: идентифицировать генетические типы органического вещества, условия его накопления, степень катагенетической преобразованности и процессы формирования нефтяных месторождений.

5. Выявлены различия в составе битумоидов в зонах предполагаемых подтоков глубинных углеводородных флюидов.

6. Установлено наличие двух источников генерации углеводородов на территории Южно-Татарского свода.

7. На основании аналитических данных о составе органического вещества и битумоидов пород создан банк данных геолого-геохимической информации нефтеперспективных площадей Республики Татарстан, необходимый для постановки и проведения геолого-разведочных работ и разработки нефтяных месторождений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Шарипова Н.С. Геохимия органического вещества восточного склона Южно-Татарского свода / Н.С. Шарипова, Б.В. Успенский, В.М. Смелков, Р.Х. Исмагилов // Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ: Тез. докл. научн.-практич.конфер. – М.: ВНИГНИ, 2001. - С. 57-59.
2. Шарипова Н.С. Геолого-геохимическая оценка перспектив нефтеносности малоизученных комплексов Татарстана. / Н.С.Шарипова, В.М. Смелков, А.Г. Романов // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа: матер. междунар. конферен. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. - С. 501-502.
3. Шарипова Н.С. Генезис и перспективы нефтегазоносности рифей-вендских отложений Татарстана / Н.С. Шарипова, В.М. Смелков, Б.В. Успенский, А.Г. Романов // Международная НПК «Нефтегазоносность фундамента осадочных бассейнов» - М., 2001. - С. 35-36.
4. Смелков В.М. Влияние глубинных разломов на формирование нефтяных месторождений Татарстана (на примере Алтунино-Шунакского прогиба) / В.М. Смелков, Н.С. Шарипова, Г.П. Каюкова и др. // «Развитие нефтегазовой геологии – основа укрепления минерально-сырьевой базы»: Тез. докл. XVI Губкинских чтений – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2002. - С. 174.
5. Смелков В.М. Особенности формирования нефтяных месторождений в пределах Южно-Татарского свода и его склонов. / В.М. Смелков, Н.С. Шарипова, Г.П. Каюкова и др. // «Нетрадиционные источники УВ сырья и возобновляемые источники энергии»: Матер. междунар. симпозиума. - СПб.: ВНИГРИ, 2002. - С. 60-61.
6. Шарипова Н.С. Геохимические предпосылки нефтеносности девонских отложений в зонах, прилегающих к Алтунино-Шунакскому прогибу / Н.С. Шарипова, Г.П. Каюкова, В.М. Смелков и др. // Генезис нефти и газа: Тез. докл. междунар. конфер. - М.: ИПНГ, 2003. - С. 387-389.
7. Шарипова Н.С. Геохимические критерии процессов формирования и переформирования нефтяных месторождений / Н.С. Шарипова, В.М. Смелков, Г.П. Каюкова // Материалы V Конгресса нефтегазопромышленников России – Казань: 2004. - С. 101.
8. Каюкова Г.П. Закономерности состава и распределения углеводородов – биомаркеров в нефтях и битумах Бавлинской площади Южно-Татарского свода / Г.П. Каюкова, Л.З. Нигметзянова, Г.В. Романов, Н.С. Шарипова и др. // Нефтехимия. - 2004. - № 6. – С. 1-9.
9. Шарипова Н.С. Геохимия углеводородов как метод изучения современного флюидного режима девонских отложений (на примере Абдрахмановской площади). Перспективы нефтегазоносности фундамента и оценка его роли в формировании и переформировании нефтяных и газовых месторождений / Н.С. Шарипова, В.М. Смелков, Г.П. Каюкова, И.Н. Файзуллин

// Материалы Международной научной конференции. Казань, 06-08 сентября 2006 г. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2006. - С. 310-312.

10. Каюкова Г.П. Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам / Г.П. Каюкова, А.М. Миннегалиева, А.Г. Романов, А.М. Киямова, Н.С. Шарипова и др. // Нефтехимия – 2006. - Том 46. - № 5. – С. 341-351.

11. Шарипова Н.С. Особенности генерации и аккумуляции углеводородов в зонах разломов (на примере Алтунино-Шунакского прогиба) / Н.С. Шарипова, В.М.Смелков, Г.П. Каюкова, А.М. Миннегалиева, М.В. Дахнова, Т.П. Жеглова // Георесурсы. – 2006. – № 1 (18). – С. 9-12.

12. Каюкова Г.П. Выявление роли допалеозойских толщ в формировании нефтеносности Татарстана / Г.П.Каюкова, Г.В. Романов, Н.С.Шарипова и др. // Геология нефти и газа. - 2006. - № 2. - С. 47-54.

13. Каюкова Г.П. Превращения остаточной нефти продуктивных пластов Ромашкинского месторождения при гидротермальном воздействии / Г.П. Каюкова, А.М. Киямова, Л.З. Нигмедзянова, Ш.М. Рахманкулов, Н.С. Шарипова, В.М.,Смелков // Нефтехимия. – 2007. - т. 47. - № 5. - С. 349-361.

14. Шарипова Н.С. Новые данные о возможной генерации углеводородов в старых нефтедобывающих регионах (на примере Абдрахмановской площади) / Н.С. Шарипова, В.М. Смелков, Б.В.Успенский, Г.П. Каюкова // Матер. Междунар. научн. конфер. – Казань: Изд-во «Фэн», 2008. - С. 495-500.

Диссертант признателен коллективу кафедры геологии нефти и газа Казанского государственного университета, в составе которого научная деятельность осуществлялась более тридцати лет, а также выражает благодарность за ценные советы и консультации д.г-м.н. Дахновой М.В., к.х.н. Жегловой Т.П., к.ф-м.н. Хасановой Н.М. и научным руководителям д.х.н. Каюковой Г.П. и д.г-м.н. Успенскому Б.В.